(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269035

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

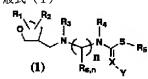
(51) Int.Cl. ⁶ C 0 7 D 307/14 A 0 1 N 43/08 47/42	識別記号	庁内整理番号	FI C07D30' A01N 4'				技術表示箇所
51/00			5	1/00			
			審査請求	未請求	請求項の数2	OL	(全 23 頁)
(21)出願番号 (22)出願日	特願平7-78938 平成7年(1995)4	目 4 日	(71)出願人	三井東原	26 王化学株式会社 千代田区霞が関ヨ	三丁目:	2番5号
(<i>66</i>) [Lings []	T)X(T(1300) 1	ЛЭЦ	(72)発明者	木下	勞敏 芝原市東郷1144着		
			(72)発明者		芝原市東郷1144 者	路地 三	三井東圧化学
			(72)発明者		芝原市東郷1144 者	路地 三	三井東圧化学
						占	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 殺虫性 (テトラヒドロー3-フラニル) メチル誘導体

(57)【要約】

【目的】 高い殺虫力と広い殺虫スペクトラムを有する 優れた殺虫剤として有用な化合物を提供することを目的 とする。

【構成】 一般式(1)



[式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して水素原子または任意に置換されていてもよい炭素数 $1\sim5$ のアルキル基を表し、 R_8 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立して、水素原子、任意に置換されていてもよい炭素数 $1\sim5$ のアルキル基、任意に置換されていてもよい炭素数 $2\sim5$ のアルケニル基または任意に置換されていてもよい炭素数 $2\sim5$ のアルキニル基を表し、n は $2\sim5$ の整数を表し、 R_6 、n は水素原子または炭素数 $1\sim3$ のアルキル基、Xは CHまたは窒素原子を表し、Yはニトロ基またはシアノ基を表す。また、 R_8 と R_4 は一緒になって環を形成し

ても良い。] で表される (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル誘導体およびそれを有効成分として含有する 殺虫剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)(化1)

【化1】

[式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して水素原子または 10 任意に置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 5$ のアルキル基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立して、水素原子、任意に置換されていてもよい炭素数 $1 \sim 5$ のアルキル基、任意に置換されていてもよい炭素数 $2 \sim 5$ のアルキニル基を表し、 R_5 は水素原子または炭素数 $1 \sim 5$ の整数を表し、 R_6 は水素原子または炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基、Xは CHまたは窒素原子を表し、Yは二トロ基またはシアノ基を表す。また、 R_5 と R_4 は一緒になって環を形成しても良い。] で表される(テトラヒドロ-3-フラニ 20 ル)メチル誘導体。

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で表される (テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体を有効成 分として含有することを特徴とする殺虫剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は新規な(テトラヒドロー3-フラニル)メチル誘導体、および該誘導体を有効成分として含有する殺虫剤に関するものである。本発明化合物である(テトラヒドロー3-フラニル)メチル誘導体は農業分野において農薬(特に、殺虫剤)として有用である。

[0002]

【従来の技術】ジアミノアルカン基を有する殺虫性化合物は、既に開示されている(特開昭63-10762号公報等)。しかし、これらの特許公報には、具体的には含窒素不飽和複素環を持った化合物しか開示されておらず、飽和複素環をもつ化合物は開示されていない。また、本発明者らが検討を加えた結果、あらゆる複素環が殺虫活性を示すわけではないことが判明した。すなわち、これらの中で見るべき活性のある化合物はピリジン誘導体、あるいはチアゾール誘導体に限られている。さらに、現在商品化が検討されている化合物は、ピリジルメチル基を有する誘導体のみである。すなわち、従来技術では、分子中に複素環を含む化合物が殺虫活性を示すとされているが、実用的な化合物はピリジルメチル基を有する誘導体に限られていた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明が解決 2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-ク しようとする課題は、前記のピリジルメチル基、あるい 50 ロロフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフ

はチアゾリルメチル基を持たずに優れた殺虫活性を示す 新規な(テトラヒドロー3-フラニル)メチル誘導体を 提供することを課題とする。

[0004]

【課題を解決するための手段および作用】本発明者らは前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体が、ピリジルメチル基あるいはチアゾイルメチル基を分子構造中に持たないにもかかわらず、優れた殺虫活性を有することを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明は、一般式(1)(化2)

[0005]

【化2】

[式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立して水素原子または任意に置換されていてもよい炭素数 $1\sim5$ のアルキル基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立して、水素原子、任意に置換されていてもよい炭素数 $1\sim5$ のアルキル基、任意に置換されていてもよい炭素数 $2\sim5$ のアルケニル基または任意に置換されてもよい炭素数 $2\sim5$ のアルキニル基を表し、 R_6 には $2\sim5$ の整数を表し、 R_6 には水素原子または炭素数 $1\sim3$ のアルキル基、 Xは CHまたは窒素原子を表し、Yはニトロ基またはシアノ基を表す。また、 R_3 と R_4 は一緒になって環を形成しても良い。]で表される(テトラヒドロー3ーフラニル)メチル誘導体および該化合物を有効成分として含有することを特徴とする殺虫剤である。

【0006】上記式中のRi、Rzに関して任意に置換 されてもよいアルキル基の典型的な例としてはメチル 基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソプロピ ル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブ チル基等があげられる。任意に置換されてもよいアルキ ル基の置換基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、 プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキ シ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、 tertーブチルオキシ基等のアルコキシ基、メチルチ オ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチ オ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、sec‐ブチ ルチオ基、tert-ブチルチオ基等のアルキルチオ 基、塩素原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子のハロ ゲン原子、水酸基、オキソ基、メタンスルホニル基、ト リフルオロメタンスルホニル基、トシル基等のスルホニ ル基、トリメチルシリル基等のシリル基、フェニル基、 2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-ク

ェニル基、4-メチルフェニル基等の置換もしくは無置 換のフェニル基があげられる。なお、R1 、R2 に関し て、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イ ソプロピル基、水素原子であり、より好ましくは、水素 原子、メチル基、エチル基、さらに好ましくは、水素原 子、メチル基である。

【0007】R3、R4、R5に関して任意に置換され てもよいアルキル基の典型的な例としてはそれぞれ独立 してメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、 ertーブチル基等があげられる。任意に置換されても よいアルキル基の置換基の例としては、上記の他にも、 メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロ ピルオキシ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、 sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等 のアルコキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピ ルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブ チルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチル チオ基等のアルキルチオ基、塩素原子、臭素原子、沃素 原子、フッ素原子のハロゲン原子、水酸基、オキソ基、 メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル 基、トシル基等のスルホニル基、トリメチルシリル基等 のシリル基、フェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル、4-クロロフェニル基、2-メチルフ エニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル 基等の置換もしくは無置換のフェニル基があげられる。

【0008】任意に置換されてもよいアルケニル基の典 型的な例としてはビニル基、アリル基、1-プロペニル 基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル 基、3-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、 2-メチル-1-プロペニル基、3-メチル-1-プロ ペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、2-メチル -2-プロペニル基、3-メチル-2-プロペニル基、 1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル 基、4-ペンテニル基等があげられる。任意に置換され てもよいアルケニル基の置換基の例としては、メトキシ 基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキ シ基、ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基等のアルコ キシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ 基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチ オ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基 等のアルキルチオ基、塩素原子、臭素原子、沃素原子、 フッ素原子のハロゲン原子、水酸基、オキソ基、メタン スルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、トシ ル基等のスルホニル基、トリメチルシリル基等のシリル 基、フェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフ ェニル基、4-クロロフェニル基、2-メチルフェニル 基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基等の 置換もしくは無置換のフェニル基等があげられる。

【0009】任意に置換されてもよいアルキニル基の典 型的な例としてはプロパルギル基、1-プロピニル基、 1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基等が あげられる。任意に置換されてもよいアルキニル基の置 換基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピル オキシ基、イソプロピルオキシ基、ブチルオキシ基、イ ソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert ブチルオキシ基等のアルコキシ基、メチルチオ基、エ チルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブ イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t 10 チルチオ基、イソブチルチオ基、sec-ブチルチオ 基、tert-ブチルチオ基等のアルキルチオ基、塩素 原子、臭素原子、沃素原子、フッ素原子のハロゲン原 子、水酸基、オキソ基、メタンスルホニル基、トリフル オロメタンスルホニル基、トシル基等のスルホニル基、 トリメチルシリル基等のシリル基等、フェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロ フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニ ル基、4-メチルフェニル基等の置換もしくは無置換の フェニル基等があげられる。

> 【0010】なお、R3、R4、R5に関して、好まし 20 くは、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル 基、イソプロピル基、アリル基、プロパルギル基、ベン ジル基、p-クロロベンジル基、2-(メチルチオ) エ チル基、3-(メチルチオ)プロピル基、2-(メトキ シ) エチル基、3-(メトキシ) プロピル基であり、よ り好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、n-プ ロピル基、イソプロピル基、アリル基、プロパルギル 基、ベンジル基、4-クロロベンジル基であり、更に好 ましくは、水素原子、メチル基、エチル基である。

【0011】R3とR4が一緒になって環を形成しても 良いがこの場合の典型的な例としてはメチレン基、エチ レン基またはプロピレン基である。nは2~5の整数を 表すが好ましくは2~4であり、より好ましくは2また は3である。 R 6, 11 は例えば、水素原子またはメチル 基、エチル基であり、好ましくは水素原子またはメチル 基であり、より好ましくは水素原子である。XはCHま たは窒素原子をYは二トロ基またはシアノ基を表すが、 好ましくはXとYが一緒になってニトロメチレン基また はニトロイミノ基である。

【0012】以下に本発明の代表例をあげるが、本発明 の化合物はこれらに限定されるものではない。N-{ (テトラヒドロー3-フラニル) メチル} -N-メチ ル-N'- {2-ニトロ-1- (メチルチオ) エテニ ル} エチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-ニル} エチレンジアミン

 $N - \{ (F) = (F)$ N'ージメチルーN'ー {2-ニトロー1- (メチルチ 50 オ) エテニル} エチレンジアミン

(4)

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチル-N'-メチル-N'-{2-ニトロ-1-(メ チルチオ) エテニル} エチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - {2 - ニトロ - 1 - (メチル チオ) エテニル} エチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ $N - N - I + I - N' - \{2 - I - I - I - I - I - I \}$ チオ) エテニル エチレンジアミン

ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル} エチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル}ーN-エチルーN'ーメチルーN'ー {2-ニトロ -1-(メチルチオ) エテニル} エチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-メチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチル チオ) エテニル} エチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ $N = N - I + I - N' - \{2 - I - I - I - I \}$ 20 チオ) エテニル} エチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ $N' - N, N' - ジメチル-N' - \{2-ニトロ-1-1\}$ (メチルチオ) エテニル} エチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ $N - N - エチル - N' - メチル - N' - {2 - ニトロ$ -1-(メチルチオ)エテニル}エチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルーN'-{2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテ ニル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテ ニル} -1, 3-ジアミノプロパン

 $N - \{ (F) - (F) - (F) - (F) - (F) - (F) - (F) \}$ N'-ジメチル-N'-{2-ニトロ-1-(メチルチ オ) エテニル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ーメチルーN'-{2-ニトロー1-(メ チルチオ) エテニル > -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ 40 チオ) エテニル - 1, 3 - ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ チオ) エテニル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ

-1-(メチルチオ) エテニル} -1, 3-ジアミノプ ロパン

【0013】N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フ ラニル)メチル}-N-メチル-N'-{2-ニトロー 1-(メチルチオ)エテニル}-1,3-ジアミノプロ パン

ル} -N-エチル-N'- {2-ニトロ-1- (メチル チオ) エテニル} -1, 3-ジアミノプロパン

ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル - 1, 3 - ジアミノプロパン N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - {2 - ニトロ -1-(メチルチオ) エテニル} -1, 3-ジアミノプ ロパン

> N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-N'- {2-ニトロ-1- (メチルチオ) エテ ニル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ー {2-ニトロー1-(メチルチオ) エテ ニル} -1-メチルエチレンジアミン

 $N - \{ (F) = (F)$ $N' - ジメチル - N' - \{2 - ニトロ - 1 - (メチルチ$ オ) エテニル - 1 - メチルエチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ーメチルーN'ー {2-ニトロー1-(メ チルチオ) エテニル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ 30 ル} - N - メチル - N' - {2 - ニトロ - 1 - (メチル チオ) エテニル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-エチル-N'- {2-ニトロ-1- (メチル チオ) エテニル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル} -1-メチルエチレンジアミ ン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ -1-(メチルチオ)エテニル}-1-メチルエチレン ジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル}ーNーメチルーN'ー {2-ニトロー1-(メチル チオ) エテニル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-エチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチル チオ) エテニル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-エチル-N'-メチル-N'- {2-ニトロ 50 ル}-N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-

-540-

(5)

(メチルチオ) エテニル} -1-メチルエチレンジアミ

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ -1-(メチルチオ)エテニル}-1-メチルエチレン ジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルーN'-{2-ニトロー1-(メチルチオ)エテ ニル} -1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

エチルーN'ー {2-ニトロー1-(メチルチオ) エテ ニル} -1-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

N'ージメチルーN'ー {2-ニトロー1- (メチルチ オ) エテニル} -1-メチル-1, 3-ジアミノプロパ

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ーメチルーN'-{2-ニトロー1-(メ チルチオ) エテニル} -1-メチル-1, 3-ジアミノ プロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル - N - メチル - N' - {2 - ニトロ - 1 - (メチル チオ) エテニル} -1-メチル-1, 3-ジアミノプロ パン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ $N - N - エチル - N' - \{2 - ニトロ - 1 - (メチル - 1)\}$ チオ) エテニル} -1-メチル-1, 3-ジアミノプロ パン

【0014】N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フ ラニル) メチル} - N, N' - ジメチル - N' - {2 - 30 ニトロー1ー (メチルチオ) エテニル} -1-メチルー 1,3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - {2 - ニトロ ージアミノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル $} -N-メチル-N'-\{2-ニトロ-1-(メチル$ チオ) エテニル} -1-メチル-1, 3-ジアミノプロ パン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ $N - N - I + N - N' - \{2 - I - 1 - 1 - 1 - 1 \}$ チオ) エテニル} -1-メチル-1, 3-ジアミノプロ パン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル} -1-メチル-1, 3-ジア ミノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ

ージアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル $-N' - \{2- ニトロ-1- (メチルチオ) エテ$ ニル} -2-メチルエチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-ニル} -2-メチルエチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N, $N - \{ (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル \} - N - 10 N' - ジメチル - N' - \{ 2 - ニトロ - 1 - (メチルチ) \}$ オ) エテニル - 2 - メチルエチレンジアミン

> N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ーメチルーN'ー {2-ニトロー1-(メ チルチオ) エテニル} -2-メチルエチレンジアミン N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-メチル-N'- {2-ニトロ-1- (メチル チオ) エテニル] -2-メチルエチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - {2 - ニトロ - 1 - (メチル 20 チオ) エテニル} -2-メチルエチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル} -2-メチルエチレンジアミ

 $N - \{(4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} + \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} \mid \lambda \mathcal$ ル} -N-エチル-N'-メチル-N'- {2-ニトロ -1-(メチルチオ) エテニル} -2-メチルエチレン ジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-メチル-N'- {2-ニトロ-1- (メチル チオ) エテニル} -2-メチルエチレンジアミン N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-エチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチル チオ) エテニル} -2-メチルエチレンジアミン N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル} -2-メチルエチレンジアミ

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ 40 ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - {2 - ニトロ -1-(メチルチオ)エテニル}-2-メチルエチレン ジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルーN'ー {2-ニトロー1-(メチルチオ)エテ ニル } -2-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ー {2-ニトロー1-(メチルチオ)エテ ニル } -2-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N, オ) エテニル} -2-メチル-1, 3-ジアミノプロパ ン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチル-N'-メチル-N'-{2-ニトロ-1-(メ チルチオ) エテニル} -2-メチル-1, 3-ジアミノ プロパン

【0015】N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フ ラニル)メチル}ーNーメチルーN'ー{2ーニトロー 1-(メチルチオ) エテニル} -2-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ チオ) エテニル} -2-メチル-1, 3-ジアミノプロ パン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル} -2-メチル-1, 3-ジア ミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ージアミノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - {2 - ニトロ - 1 - (メチル チオ) エテニル] - 2 - メチル-1, 3 - ジアミノプロ パン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - {2 - ニトロ - 1 - (メチル チオ) エテニル} -2-メチル-1, 3-ジアミノプロ パン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル -2 -メチル-1, 3 -ジア ミノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - {2 - ニトロ -1-(メチルチオ) エテニル $}-2-メチル-1, 3$ ージアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-N'-{2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテ 40 ル} ピペラジン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ー {2-ニトロー1-(メチルチオ)エテ ニル 3-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

 $N - \{ (F - 3 - 7 - 7 - 1) \} - N,$ $N' - i + i + N' - \{2 - i + 1 - 1 - 1 - 1 \}$ オ) エテニル} -3-メチル-1, 3-ジアミノプロパ ン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-

チルチオ) エテニル} -3-メチル-1, 3-ジアミノ プロパン

10

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-メチル-N'- {2-ニトロ-1- (メチル チオ) エテニル} -3-メチル-1, 3-ジアミノプロ パン

 $N - \{ (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda$ $N - N - I + I - N' - \{2 - I - I - I - I - I \}$ チオ) エテニル} - 3 - メチル-1, 3 - ジアミノプロ 10 パン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N' -ジメチル-N' - {2-ニトロ-1-ミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - {2 - ニトロ -1-(メチルチオ) エテニル $}-3-メチル-1, 3$ ージアミノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ チオ) エテニル} - 3 - メチル- 1, 3 - ジアミノプロ

> ル} -N-エチル-N'- {2-ニトロ-1- (メチル チオ) エテニル 3 - メチル-1、3 - ジアミノプロ パン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル - N, N' - ジメチル - N' - {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテニル} -3-メチル-1, 3-ジア 30 ミノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - {2 - ニトロ -1-(メチルチオ) エテニル $\}-3-メチル-1, 3$ ージアミノプロパン

【0016】N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メ チル} -N' - {2-ニトロ-1-(メチルチオ) エテ ニル} ピペラジン

チルーN'- {2-ニトロー1-(メチルチオ)エテニ

チル-N'- {2-ニトロ-1- (メチルチオ) エテニ ル} ピペラジン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-N'- ((ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ ル} エチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'- 〔(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチ ル} エチレンジアミン

オ) メチル} エチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ーメチルーN'ー {(ニトロイミノ)(メ チルチオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ $N - N - T + N' - \{ (ニトロイミノ) (メチル 10 チオ) メチル \} - 1, 3 - ジアミノプロパン$ チオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ N - N, N' - ジメチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - { (ニトロイ ミノ) (メチルチオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ \mathcal{N} - N, N' - ジメチル - N' - $\{($ ニトロイミノ)(メチルチオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - { (ニトロイ ミノ) (メチルチオ) メチル} エチレンジアミン

メチル-N'- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ ル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチル-N'- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ $|\mathcal{V}| = 1$, $3 - \Im \mathcal{V} = 2 \Im \mathcal{V}$ ロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N, N'-ジメチル-N'- { (ニトロイミノ) (メチルチ オ) メチル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチル-N' -メチル-N' - { (ニトロイミノ) (メ 40 チルチオ)メチル}-1,3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ N - N, N' - ジメチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル > -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - { (ニトロイ ミノ) (メチルチオ) メチル} -1, 3-ジアミノプロ パン

12

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N' -ジメチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル > -1, 3-ジアミノプロパン N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - { (ニトロイ ミノ) (メチルチオ) メチル} -1, 3-ジアミノプロ パン

【0017】N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メ チル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチ 20 ルチオ) メチル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ ル} -1-メチルエチレンジアミン

 $N - \{ (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル \} - N,$ $N' - \mathcal{I} \mathcal{I} \mathcal{I} \mathcal{I} \mathcal{I} - N' - \{ (\Box \mathsf{L} \Box \mathsf{L} \Box \mathsf{L}) \ (\mathcal{I} \mathcal{I} \mathcal{I}) \}$ オ) メチル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ーメチルーN'ー{(ニトロイミノ)(メ チルチオ) メチル} -1-メチルエチレンジアミン

 $N - \{ (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル \} - N - \{ (4 - メチルテトラヒドロ - 3 - フラニル) メチ$ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -1-メチルエチレンジアミン

> N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} -1-メチルエチレンジアミン N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N-エチル-N'-メチル-N'- { (ニトロイ ミノ) (メチルチオ) メチル} -1-メチルエチレンジ アミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -1-メチルエチレンジアミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ 50 ル} -N, N' -ジメチル-N' - { (ニトロイミノ)

 $N - \{ (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル \} - N - メチル - N' - \{ (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル \} - 1 - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン$

 $N-\{(F)-F)-F$ にn-3-Dラニル)メチルn-N オ)メチルn-1 オ)メチルn-1 3-ジアミノプロパン オ)メチルn-1 3-ジアミノプロパン オ)メチルn-1 3-ジアミノプロパン エチルn-1 3-ジアミノプロパン オ)、メチルn-1 3-ジアミノプロパン オナルn-1 3-ジアミノプロパン オナルn-1 3-ジアミノプロパン スチルn-1 3-ジアミノプロパン

 $N-\{(F)$ ラヒドロ-3-フラニル)メチル $\}-N$, N'-ジメチル $-N'-\{(L)$ ロイミノ)(メチルチオ)メチル $\}-1-$ メチル-1, 3-ジアミノプロパン $N-\{(F)$ ラヒドロ-3-フラニル)メチル $\}-N-$ エチル-N'-メチル $-N'-\{(L)$ ロイミノ)(メチルチオ)メチル $\}-1-$ メチル-1, 3-ジアミノプロパン

 $N - \{ (4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチル \} - N - メチル-N' - \{ (ニトロイミノ) (メチル 20 チオ) メチル <math>\} - 1 - メチル-1$, 3 - ジアミノプロパン

 $N-\{(5-x)$ ルテトラヒドロ-3-y ラニル)メチル $\}-N-x$ チルー $N'-\{(z)$ トロイミノ)(メチルチオ)メチル $\}-1-x$ チルー1 、3-y アミノプロパン

【0018】 $N-\{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N, <math>N'-ジメチル-N'-\{(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチル\}-1-メチル-1, <math>3-\widetilde{v}$ アミノプロパン

 $N-\{(5-x)$ ルテトラヒドロ-3-y ラニル)メチル $\}-N-x$ チルーN'-x チルー $N'-\{(x)$ カー x チルーx ナル x ナル x ナル x ナル x カー x

 $N - \{ (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル \} - N - メチル - N' - \{ (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル \} - 2 - メチルエチレンジアミン$

14

 $N - \{ (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル \} - N - エチル - N' - \{ (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル \} - 2 - メチルエチレンジアミン$

 $N - \{ (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル \} - N,$ $N' - ジメチル - N' - \{ (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル \} - 2 - メチルエチレンジアミン$

 $N = \{ (\mathcal{T} \land \mathcal{T}) \in \mathcal{T} \cap \mathcal{T} = \mathcal{T} \cap \mathcal{T$

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ 20 ル}-N, N'-ジメチル-N'-{(ニトロイミノ) (メチルチオ)メチル}-2-メチルエチレンジアミン N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル}-N-エチル-N'-メチル-N'-{(ニトロイ ミノ)(メチルチオ)メチル}-2-メチルエチレンジ アミン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ30 ル}-N-エチル-N'-{(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチル}-2-メチルエチレンジアミンN-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N,N'-ジメチル-N'-{(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチル}-2-メチルエチレンジアミンN-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチル-N'-{(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチル}-N-エチル-N'-{(ニトロイミノ)(メチルチオ)メチル}-2-メチルエチレンジアミン

 $N - \{ (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル \} - N - 40$ メチル $-N' - \{ (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル \} - 2 - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン N - \{ (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル } - N - エチル<math>-N' - \{ (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル \} - 2 - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン N - <math>\{ (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル \} - N, N' - ジメチル - N' - \{ (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル \} - 2 - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン N - <math>\{ (テトラヒドロ-3-フラニル) メチル \} - N - エチル - N' - メチル - N' - \{ (ニトロイミノ) (メ チルチオ) メチル \} - 2 - メチル - 1, 3 - ジアミノプ タチルチオ) メチル } - 2 - メチル - 1, 3 - ジアミノプ$

ロパン

 $N - \{ (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F} \mathcal{N} - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal{F} = (4 - \lambda \mathcal{F}) \mid \lambda \mathcal$ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ)メチル}-2-メチル-1,3-ジアミノプロパ

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -2-メチル-1, 3-ジアミノプロパ ン

ル} -N, N'-ジメチル-N'- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} -2-メチル-1, 3-ジアミ ノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - { (ニトロイ ミノ) (メチルチオ) メチル} -2-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

【0019】N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フ ラニル) メチル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミ ノ) (メチルチオ) メチル} -2-メチル-1, 3-ジ 20 ン アミノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル} -2-メチル-1, 3-ジアミノプロパ

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ \mathcal{N} - N, N' - ジメチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} -2-メチル-1, 3-ジアミ ノプロパン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ 30 ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - { (ニトロイ ミノ) (メチルチオ) メチル} -2-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-N'- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ ル} -3-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ ル} -3-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

N'ージメチルーN'ー { (ニトロイミノ) (メチルチ オ) メチル 3 - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ーメチルーN'ー { (ニトロイミノ) (メ チルチオ)メチル}-3-メチル-1,3-ジアミノプ ロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ)メチル}-3-メチル-1,3-ジアミノプロパ N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル 3-メチル-1, 3-ジアミノプロパ ン

16

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N' -ジメチル-N' - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} -3-メチル-1, 3-ジアミ ノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ $N-\{(4-$ メチルテトラヒドロ-3-フラニル) メチ 10 ル $\}-N-$ エチル-N'-メチル $-N'-\{(ニトロイ)\}$ ミノ) (メチルチオ) メチル} -3-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

> N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ)メチル}-3-メチル-1,3-ジアミノプロパ

> N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - エチル - N' - { (ニトロイミノ) (メチル チオ) メチル - 3 - メチル - 1, 3 - ジアミノプロバ

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} -N, N'-ジメチル-N'- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル <math>-3 - メチル - 1, 3 - ジアミノプロパン

ル} - N - エチル - N' - メチル - N' - { (ニトロイ ミノ) (メチルチオ) メチル} -3-メチル-1, 3-ジアミノプロパン

- { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} ピペラジ ン

 $N - \{ (4 - メチルテトラヒドロ - 3 - フラニル) \} メ$ チル-N'- ((ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ ル} ピペラジン

N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)}メ チル-N'- ((ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ ル} ピペラジン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-N'-{(シアノイミノ)(メチルチオ)メチ 40 ル} エチレンジアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-N'- ((シアノイミノ) (メチルチオ) メチ ル} -1, 3-ジアミノプロパン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - { (シアノイミノ) (メチル チオ) メチル} エチレンジアミン

N-{(4-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル} - N - メチル - N' - {(シアノイミノ) (メチル チオ) メチル} -1, 3-ジアミノプロパン

50 N-{(5-メチルテトラヒドロ-3-フラニル)メチ

-545-

 $N = N - x + y - N' - \{(yy) + (yy) + (yy)$

 $N-\{(5-x+n+1) + (5-x+n+1) +$

 $N - \{ (テトラヒドロ<math> - 3 -$ フラニル)メチル $\} - N' - \{ (シアノイミノ) (メチルチオ) メチル<math>\}$ ピペラジン

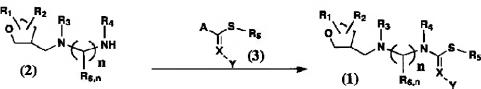
ル} ピペラジン

*【0020】なお、一般式(1)で表される化合物は異性体(cisーおよびtransー異性体)並びに互変異性体として存在しうる。また、テトラヒドロフラン環の3位に不斉炭素が存在し、光学活性異性体、ラセミ体および任意の割合の混合物として存在しうる。また、テトラヒドロフラン環に置換基を有する化合物の場合、光学異性体だけではなくジアステレオマーが存在し、このシングルアイソマーまたは任意の割合の混合物として存在しうる。この種の全ての異性体および互変異生体、並びにその混合物も本発明に包含される。また、一般式(1)で表される化合物は下記の反応式(1)(化3)に従って製造できる。

18

[0021]

【化3】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 $R_{6,n}$ 、X Y、n は前記と同じ意味を表し、Aはアルキルチオ基または置換イミド基を表す。)

すなわち、一般式(1)で表される化合物は、一般式(2)で表されるジアミンと一般式(3)で表される化合物とをアセトニトリル中またはアルコール中で反応さ※

※せることにより容易に得ることができる。また、一般式 (2)で表されるジアミノアルカン誘導体は、以下の反 応式(2)(化4)で表される反応式に従って製造でき る。

[0022]

【化4】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 $R_{6,n}$ 、n は前記と同じ意味を表し、 Z_1 はハロゲン原子またはスルホニルオキシ基を表す。)

すなわち、一般式(2)で表されるアミン誘導体は、一般式(4)で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロ-3-フラン誘導体と一般式(5)で表されるジアミノアルカン誘導体との反応から得られる。

【0023】また、一般式(2)で表されるジアミノア 40

ルカン誘導体の製造で一般式(5)で表されるジアミノアルカン誘導体が非対称である場合は、異性体が生成し、精製が困難になる場合がある。このような場合は以下の反応式(3)(化5)または反応式(4)(化6)に従えば効率よく合成できる。

[0024]

【化5】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 $R_{6,1}$ ($R_{6,1}$)、n *【0025】は前記と同じ意味を表し、 Z_2 はハロゲン原子またはス 【化6】ルホニルオキシ基を表す。) *

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 $R_{6,n}$ ($R_{6,1}$ 、 $R_{6,2}$)、n は前記と同じ意味を表す。)

すなわち、一般式(6)で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロー3-フラニルメチルアミン誘導体とハロゲノ酢酸アミド誘導体(7)を塩基存在下で反応させ、得られたアミノ酢酸アミド誘導体(8)を水素化リチウムアルミニウム等の水素化金属試薬または金属触媒を用いた水素添加反応で還元することにより得ることができる。または、一般式(6)で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロー3-フラニルメチルアミン誘導※

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 Z_1 は前記と同じ意味を表す。)

すなわち、一般式(4)で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロー3-フラン誘導体と一般式(11)で表されるアルキルアミンとの反応から得られる。また、一般式(4)で表される置換もしくは無置換のテトラヒドロ-3-フランメチル誘導体は、以下の反応式(6)(化8)で表される反応式に従って製造できる。

[0027]

【化8】

※体とアクリロニトリル誘導体(9)とのマイケル付加反応で得られたアミノプロピオンニトリル誘導体(10)を同様に還元することにより得ることができる

また、一般式(6)で表される置換もしくは無置換のテ 30 トラヒドロー3ーフランメチルアミン誘導体は、以下の 反応式(5)(化7)で表される反応式に従って製造で きる。

【0026】 【化7】

(2)``

R_{6,1}

(式中、R₁、R₂、Z₁ は前記と同じ意味を表す。) すなわち、一般式(12)で表される置換もしくは無置換の(テトラヒドロ-3-フラン)メタノール誘導体をチオニルクロリド、三臭化リン等のハロゲン化剤、トリエチルアミン等の塩基存在下にp-トルエンスルホニルクロリド、メタンスルホニルクロリド等のスルホン化剤

と反応させることにより得ることができる。

【0028】さらに、一般式(12)で表される置換も しくは無置換の(テトラヒドロー3ーフラン)メタノー ル誘導体およびそれらのアルキル置換化合物は文献既知 の方法またはその類似の方法で容易にしかも安価に合成 できる (Tetrahedron Letters, v o1. 26 (35), 4265-4268, J. Che m. Soc, Chem. Comm., 600-601(1990), Bulletin de la Soc iete Chimique de France 3 616, (1972), Tetrahedoron 1 etters, vol. 21, 4927-4930), Bull. Chem. Soc. Jpn., vo 1. 55, 1498-1503 (1982), Can. J. Chem., vol. 39, 923 (196 1)).

【0029】また、一般式(3)で表される化合物の一 部は、すでに公知化合物であって、例えば、Chem.

Ber., 100巻, 591~604頁、特開平4-74158号公報、特開平5-9173号公報に記載さ 20 れている。そして、その具体的な例としては、1,1-ビス (メチルチオ) - 2 - ニトロエチレン、1, 1 - ビ ス (エチルチオ) - 2 - ニトロエチレン、N - ニトロイ ミドジチオ炭酸 ジメチルエステル、N-ニトロイミド ジチオ炭酸 S-メチル-S-エチルエステル、N-フ タロイルーSーメチルーN'ーニトロイソチオウレア、 N-フタロイル-S-エチル-N'-ニトロイソチオウ レア等である。

【0030】本発明の式(1)で表される化合物は強力 な殺虫作用を持ち、殺虫剤として農業、園芸、畜産、林 30 業、防疫、家屋等の多様な場面において使用することが できる。また、本発明の式(1)で表される誘導体は植 物、高等動物、環境等に対して害を与えることなく、有 害昆虫に対して的確な防除効果を発揮する。

【0031】その様な害虫としては例えば、アワヨト ウ、タマナヤガ、シロイチモジヨトウ、ハスモンヨト ウ、カブラヤガ、ヨトウガ、タマナギンウワバ、ニカメ イガ、コブノメイガ、ハイマダラメイガ、イネツトム シ、ワタアカミムシ、ジャガイモガ、モンシロチョウ、 ノシメマダラメイガ、チャノコカクモンハマキ、キンモ 40 ンホソガ、ミカンハモグリガ、ナシヒメシンクイ、マメ シンクイガ、モモシンクイガ、ブドウスカシバ、コナ ガ、イガ等の鱗翅目害虫;タバココナジラミ、オンシツ コナジラミ、ミカントゲコナジラミ、ワタアブラムシ、 ユキヤナギアブラムシ、リンゴワタムシ、モモアカアブ ラムシ、ダイコンアブラムシ、ニセダイコンアブラム シ、マメアブラムシ、ミカンクロアブラムシ、ムギミド リアブラムシ、ジャガイモヒゲナガアブラムシ、チャノ ミドリヒメヨコバイ、フタテンヒメヨコバイ、ヒメトビ ウンカ、トビイロウンカ、セジロウンカ、ツマグロヨコ 50 実際に施用する場合には、他の成分を加えずに単味の形

バイ、タイワンツマグロヨコバイ、ヤノネカイガラム シ、クワコナカイガラムシ、ミカンコナカイガラムシ、 イセリアカイガラムシ、ミナミアオカメムシ、ホソヘリ カメムシ、ナシグンバイ等の半翅目害虫;イネミズゾウ ムシ、イネドロオイムシ、キスジノミハムシ、コロラド ハムシ、ウリハムシ、Diabrotica spp.、コクゾウム シ、ニジュウヤホシテントウ、アズキゾウムシ、マメコ ガネ、ゴマダラカミキリ、タバコシバンムシ、ヒメマル カツオブシムシ、コクヌストモドキ、ヒラタキクイムシ 10 等の鞘翅目害虫;アカイエカ、チカイエカ、ヒトスジシ マカ、イネハモグリバエ、ダイズサヤタマバエ、イネカ ラバエ、イネミギワバエ、イエバエ、タマネギバエ、ウ リミバエ、ミカンコミバエ、マメハモグリバエ等の双翅 目害虫;ネギアザミウマ、カキクダアザミウマ、ミナミ キロアザミウマ、イネアザミウマ、チャノキイロアザミ ウマ等のアザミウマ目昆虫;クロゴキブリ、ヤマトゴキ ブリ、ワモンゴキブリ、チャバネゴキブリ、コバネイナ ゴ、トノサマバッタ等の直翅目害虫;カブラハバチ等の 膜翅目害虫;イエダニ、ツツガムシ類、ケナガコナダニ 等のダニ目害虫; その他イヌノミ、アタマジラミ、ヤマ トシロアリ、ヤケヤスデ、ゲジなどをあげることができ

【0032】不飽和複素環を有するアルキレンジアミン 誘導体が殺虫活性を有することは、既に、特開昭63-10762公報等により知られている。この公報には、 酸素原子、イオウ原子および窒素原子より選ばれる少な くとも1ヶのヘテロ原子を含む任意に置換されてもよい 5 員または6 員のヘテロ環式基を示すと記載されている が、具体的には含窒素不飽和複素環を持った化合物しか 開示されておらず、飽和複素環をもつ化合物は開示され ていない。また、これらの中で見るべき活性のある化合 物はピリジン誘導体、あるいはチアゾール誘導体に限ら れている。しかし、本発明の一般式(1)で表される化 合物は(テトラヒドロー3-フラニル)メチル基を有す ることを特徴とするものであって、これらの誘導体が極 めて卓越した殺虫作用を示すことは、驚くべきことであ る。

【0033】本発明にかかわる優れた殺虫活性は、(テ トラヒドロー3-フラニル)メチルアミン誘導体に限定 して現れるものであり、テトラヒドロフラン環の酸素原 子を硫黄原子あるいは窒素原子に置き換えた場合、高い 殺虫活性は認められない。また、酸素原子の位置も(テ トラヒドロー3-フラニル)メチル基に特徴的であり、 (テトラヒドロー2-フラニル) メチル誘導体では高い 殺虫活性は認められない。すなわち、本発明の化合物 は、その殺虫活性が、飽和複素環の極めて限定された構 造である (テトラヒドロ-3-フラニル) メチルアミン 誘導体にのみに認められところに特徴を有する。

【0034】本発明の一般式(1)で表される化合物を

でも使用できるが、防除薬剤として使いやすくするため 担体を配合して適用するのが一般的である。

【0035】本発明の一般式(1)で表される化合物の 製剤化に当たっては、何らの特別の条件を必要とせず、 一般農薬に準じて当業技術の熟知する方法によって乳 剤、水和剤、粉剤、粒剤、微粒剤、水溶剤、フロアブル 剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、薫煙剤、 毒餌等の任意の剤型に調整でき、これらをそれぞれの目 的に応じた各種用途に供しうる。

【0036】ここでいう担体とは、処理すべき部位への 10 有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される液体、固体または気体の合成または天然の無機または有機物質を意味する。適当な固体担体としては例えばモンモリロナイト、カオリナイト、ケイソウ土、白土、タルク、バーミキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫安等の無機物質、大豆粉、鋸屑、小麦粉、ペクチン、メチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ワセリン、ラノリン、流動パラフィン、ラード、植物油等の有機物質、活性炭等があげられる。 20

【0037】適当な液体担体としては例えばトルエン、キシレン、クメン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素類、ケロシン、鉱油等のパラフィン系炭化水素類、メチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ゴロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、開肪酸グリセリンエステル、酢酸ブ30チルエステル、脂肪酸グリセリンエステル等のエステル類アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水等があげられて

【0038】さらに本発明の一般式(1)で表される化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組合わせて以下のような補助剤を使用することもできる。乳化、分散、拡展、湿潤、結合、安定化等の目的で使用する助剤としてはリグニンスルホン酸塩類等の水溶性塩基類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキル硫酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、多価アルコールエステル類等の非イオン性界面活性剤、ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤、イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等があげられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0039】さらにこれら本発明の式(1)で表される 化合物は2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫 活性を発現させることも可能であり、また他の生理活性 物質、例えばアレスリン、テトラメトリン、レスメトリ ン、フェノトリン、フラメトリン、ペルメトリン、シペ ルメトリン、デルタメトリン、シハロトリン、シフルト リン、フェンプロパトリン、トラロメトリン、シクロプ ロトリン、フルシトリネート、フルバリネート、アクリ ナトリン、テフルトリン、ビフェントリン、エンペント リン、ベータサイフルスリン、ゼータサイパーメスリン 等の合成ピレスロイド系殺虫剤およびこれらの各種異性 体あるいは除虫菊エキス; DDVP、シアノホス、フェ ンチオン、フェニトロチオン、テトラクロルビンホス、 ジメチルピンホス、プロパホス、メチルパラチオン、テ メホス、ホキシム、アセフェート、イソフェンホス、サ リチオン、DEP, EPN、エチオン、メカルバム、ピ リダフェンチオン、ダイアジノン、ピリミホスメチル、 エトリムホス、イソキサチオン、キナルホス、クロルピ リホスメチル、クロルピリホス 、ホサロン、ホスメッ 20 ト、メチダチオン、オキシデブロホス、バミドチオン、 マラチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチ オン、チオメトン、エチルチオメトン、ホレート、テル ブホス、プロフェノホス、プロチオホス、スルプロホ ス、ピラクロホス、モノクロトホス、ナレド、ホスチア ゼート等の有機リン系殺虫剤、NAC、MTMC、MI PC、BPMC、XMC、PHC、MPMC、エチオフ エンカルブ、ベンダイオカルブ、ピリミカーブ、カルボ スルファン、ベンフラカルブ、メソミル、オキサミル、 アルジカルブ、等のカーバメート系殺虫剤、エトフェン プロックス、ハルフェンプロックス等のアリールプロピ ルエーテル系の殺虫剤、シラフルオフェン等のシリルエ ーテル系化合物。硫酸ニコチン、ポリナクチン複合体、 アベルメクチン、ミルベメクチン、BT剤等の殺虫性天 然物、カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ、ジ フルベンズロン、クロルフルアズロン、テフルベンズロ ン、トリフルムロン、フルフェノクスロン、フルシク ロクスロン、ヘキサフルムロン、フルアズロン、イミダ クロプリド、ニテンピラム、アセタミプリド、ピメトロ ジン、フィプロニル、ブプロフェジン、フェノキシカル ブ、ピリプロキシフェン、メトプレン、ハイドロプレ ン、キノプレン、エンドスルファン、ジアフェンチウロ ン、トリアズロン、テブフェノジド、ベンゾエピン等の 殺虫剤、ジコホル、クロルベンジレート、フェニソブロ モレート、テトラジホン、CPCBS、BPPS、キノ メチオネート、アミトラズ、ベンゾメート、ヘキシチア ゾックス、酸化フェンブタスズ、シヘキサチン、ジエノ クロル、クロフェンテジン、ピリダベン、フェンピロキ シメート、フェナザキン、テブフェンピラド、ピリミジ ナミン等の殺ダニ剤、その他殺菌剤、肥料、土壌改良 50 剤、植物成長調節剤等の植物保護剤や資材、土壌改良資

材、BT剤、微生物の生産毒素、天然または合成の昆虫 ホルモン攪乱剤、誘引剤、忌避剤、昆虫病原性微生物類 や小動物類等その他の農薬等と混合することによりさら に効力の優れた多目的組成物をつくることもでき、また 相乗効果も期待できる。

25

【0040】なお、本発明の一般式(1)で表される化 合物は光、熱、酸化等に安定であるが、必要に応じ酸化 防止剤あるいは紫外線吸収剤、例えばBHT(2,6-ジーtーブチルー4ーメチルフェノール)、BHA(ブ チルヒドロキシア二ソール)のようなフェノール誘導 10 二ル-1, 3-ジアミノプロパン(化合物No.3)体、ビスフェノール誘導体、またフェニルーαーナフチ ルアミン、フェニルーβーナフチルアミン、フェネチジ ンとアセトンの縮合物等のアリールアミン類あるいはべ ンゾフェノン系化合物類を安定剤として適量加えること によって、より効果の安定した組成物を得ることができ

【0041】本発明の一般式(1)で表される化合物の 殺虫剤は該化合物を0.00001~95重量%、 好ましくは 0.0001~50重量%含有させる。本 発明殺虫剤を施用するには、一般に有効成分0.001 ~5000ppm、好ましくは0.01~1000pp mの濃度で使用するのが望ましい。また、10aあたり の施用量は、一般に有効成分で1~300gである。

[0042]

【実施例】次の参考例および実施例により本発明の内容 を具体的に説明するが、本発明は、これに限定されるも のではない。

実施例 1

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチル-N'-{2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテ 30 ニル} エチレンジアミン (化合物No. 8)

(テトラヒドロー3-フラニル) メチルメシレート1. 0g、N-メチルエチレンジアミン5.0g、無水炭酸 カリウム1.53g、ヨー化ナトリウム0.50g、ア セトニトリル10m1の混合物を2時間還流煮沸した。 濾過後、減圧濃縮により未反応のN-メチルエチレンジ アミンを留去し0.86gの油状物を得た。

【0043】 NーフタロイルーN'ーニトローSーメチ ルイソチオウレア 0.84 gを塩化メチレン 10 m l 中 に懸濁し、-10で先の油状物のうち0.50gを滴 40 N-フタロイル<math>-N ーニトロ-Sーメチルイソチオウ 下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を濾 過後、ろ液を減圧濃縮した。得られた油状物をシリカゲ ルカラムクロマタグラフィーで精製し、目的物 0.16 gを得た。

【0044】実施例 2

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ー {2-ニトロー1-(メチルチオ)エテ ニル} エチレンジアミン(化合物No. 10) N-フタロイル-N'-ニトロ-S-メチルイソチオウ

10℃でN-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチ ル - N - エチルエチレンジアミン 0. 65gを滴下し た。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を濾過 後、ろ液を減圧濃縮した。得られた油状物をシリカゲル カラムクロマタグラフィーで精製し、目的物 0.20g を得た。

【0045】実施例 3

(14)

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチルーN'ー {2-ニトロー1-(メチルチオ)エテ N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-エチル-1, 3-ジアミノプロパン0.81g、1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン0.78 g、アセトニトリル10m1の混合物を3.5時間還流 煮沸した。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラ ムクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.34gの 油状物としていた。

【0046】実施例 4

N-({テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルーN'ー { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチ \mathcal{W} -1, 3-ジアミノプロパン(化合物No. 2)(テトラヒドロー3ーフラニル) メチルメシレート2. 5g、N-メチル-1, 3-ジアミノプロパン9. 0g、無水炭酸カリウム3.84g、ヨー化ナトリウム 0. 50g、アセトニトリル50mlの混合物を3時間 還流煮沸した。濾過後、減圧濃縮により未反応のN-メ チルー1、3-ジアミノプロパンを留去し2.22gの油状物を得た。

【0047】 NーフタロイルーN'ーニトローSーメチ ルイソチオウレア2.00gを塩化メチレン10m1中 に懸濁し、-10℃で先の油状物のうち1.00gを滴 下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を濾 過後、ろ液を減圧濃縮した。得られた油状物をシリカゲ ルカラムクロマタグラフィーで精製し、目的物 0.50 gを得た。

【0048】実施例 5

 $N - \{ (F) = (F)$ - { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} −1, 4 ージアミノブタン(化合物No.5)

レア0.30gを塩化メチレン10m1中に懸濁し、-10℃でN-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチ \mathcal{W} - 1, 4 - ジアミノブタン1.0 g を滴下した。滴 下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を1N塩酸水に 排出し、ヘキサン/酢酸エチル=1/1で洗浄し、水層 を水酸化ナトリウムで塩基性とした後塩化メチレンで2 回抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後減圧濃縮し、 得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー で精製し、目的物を0.76g得た。

レア1.08gを塩化メチレン10ml中に懸濁し、- 50 【0049】実施例 6

− { (ニトロイミノ) (メチルチオ) メチル} − 1, 5 -ジアミノペンタン(化合物No. 7)

N-フタロイル-N'-ニトロ-S-メチルイソチオウ レア 0. 64gを塩化メチレン10m1中に懸濁し、-10℃でN-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチ \mathcal{N} - 1, 5 - ジアミノペンタン 0, 3 0 g を滴下し た。滴下終了後、室温で2時間攪拌し、反応液を1N塩 酸水に排出し、ヘキサン/酢酸エチル=1/1で洗浄 し、水層を水酸化ナトリウムで塩基性とした後塩化メチ 10 水素化リチウムアルミニウム 0.35gをジエチルエー レンで2回抽出した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後減圧 濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラムクロモトグ ラフィーで精製し、目的物を0.16g得た。

【0050】実施例 7

 $-\{2-1-1-(x+1)\} - 1,$ 5-ジアミノペンタン(化合物No. 6)

 $N - \{ (F) = (F)$ 5 - ジアミノペンタン0.30g、1,1 - ビス(メチルチオ) - 2 - ニトロエチレン 0. 4 0 g、アセトニト 20 メチルアミノ] アセトアミド リル10m1の混合物を3.5時間還流煮沸した。反応 液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロマトグラ フィーで精製し、目的物を0.13gの油状物として得 た。

【0051】実施例 8

 $N - \{ (F) = (F)$ $-\{2-1-1-(x+1)\}$ 4-ジアミノブタン(化合物No. 4)

 $N - \{ (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル \} - 1,$ 4 - ジアミノブタン1.0 g、1,1 - ビス (メチルチ 30)オ) -2-ニトロエチレン0.95g、ジメチルホルム アミド(DMF) 10m1の混合物を2時間還流煮沸し た。反応液を減圧濃縮し、得られた油状物をカラムクロ マトグラフィーで精製し、目的物を0.45gの油状物 として得た。

【0052】参考例 1

1 - [N - { (テトラヒドロ - 3 - フラニル) メチル} メチルアミノ] -2-シアノエタン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチル 2時間攪拌した。反応溶液をシリカゲルカラムクロマト グラフィー(シリカゲル、酢酸エチル:ヘキサン=1: 1) で精製し、無色の油状物 0. 24gを目的物として 得た。

【0053】参考例 2

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルー1, 3-ジアミノプロパン

水素化リチウムアルミニウム 0.35gをジエチルエー テル10m1中に0℃で懸濁し、そこに98%硫酸0.

[N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチ ルアミノ] - 2 - シアノエタン0.50gを加え、同温で3時間攪拌した。水0.40g、2N水酸化ナトリウ ム溶液 0. 40gを加え、30分攪拌後、ガラスフィル

ター付きロートで濾過し、ろ液を減圧濃縮した。目的物

を粗油状物として0.4g得た。 【0054】参考例 3

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}-N-メチルエチレンジアミン

テル10m1中に0℃で懸濁し、室温で30分攪拌後、 メチルアミノ] アセトアミド 0.50gを加え、2時間 還流煮沸した。水0.40g、2N水酸化ナトリウム溶 液0.40gを加え、30分攪拌後、ガラスフィルター 付きロートで濾過し、ろ液を減圧濃縮した。目的物を粗 油状物として0.4g得た。

【0055】参考例 4

{N-(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}メチル アミン1. 00g、 α -クロロアセトアミド0. 80g、無水炭酸カリウム3.00g、ヨウ化ナトリウム 0.20g、エタノール20m1の混合物を8時間還流 した。2N水酸化ナトリウム20m1に排出し、ジクロ ロメタンで3回抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後 減圧濃縮し、目的物を1.03gの粗油状物として得 た。

【0056】参考例 5

(テトラヒドロー3-フラニル) メチルアミン

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}フタル イミド1. 50g、水8mlの懸濁溶液中に25%Na OH水溶液1m1を加え、70℃で3時間攪拌した。反 応液を10%HC1水溶液に70℃で滴下し、同温で5 時間攪拌した。反応液が温かい間にトルエン12m1を 加え、水層を分取し50%NaOH水溶液で弱アルカリ 性とした後、ジクロロメタンで抽出、乾燥、減圧濃縮し 0.55gの(テトラヒドロ-3-フラニル)メチルア ミンを得た。

アミン 0. 3 0 g、アクリロニトリル 3 m 1 を 8 0 ℃で 40 'HNMR (CDC1₈, ppm): 1.36(2H, br.), 1.52-1.64(1H, m), 1.98 -2.10(1H, m), 2.32(1H, septet, J=7.3Hz), 2.72(2H, d, J=7. 3Hz), 3. 51 (1H, dd, J=5. 9Hz, J=8. 8Hz), 3. 75 (1H, q, J=7. 3H z), 3.82-3.91(2H, m)

IR(neat, cm⁻¹):3363, 1660, 1060

【0057】参考例 6

N-{(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル}フタル イミド

(テトラヒドロー3-フラニル) メチルトシラート3 0. 0g、フタルイミドカリウム23.0g、DMF1 45gを注意深く加えた。室温で30分攪拌後、1- 50 50mlの混合物を80℃で8時間攪拌した。反応混合

物に水を注ぎ、析出した結晶を濾取し27.0gのN-{(テトラヒドロー3-フラニル)メチル}フタルイミ ドを得た。

¹ HNMR (CDC1₃, ppm): 1.69-1.81(1H, m), 1.98-2.11(1H, m), 2.74(1H, septet, J=7.3Hz)

3. 61 (2H, dd, J=5. 9Hz, J=8. 1Hz), 3. 65-3. 88(4H, m), 3. 95(1 H, dt, J=5.9Hz, J=8.1Hz), 7.71-7.80(2H, m), 7.84-7.89(2H, m)

 $IR(neat, cm^{-1}):1701, 1399, 1050, 719$

【0058】参考例 7

(テトラヒドロー3-フラニル) メチルトシラート

(テトラヒドロ-3-フラニル) メタノール50g、ト シルクロライド95g、トリエチルアミン52g、TH F450mlの混合物を8時間加熱還流した。不溶物を 濾別後、反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラム クロマトグラフィー (展開溶媒;酢酸エチル:ヘキサン =1:7) で精製し、114.5gの(テトラヒドロー 3-フラニル) メチルトシラートを得た。

¹ HNMR (CDCl₃, ppm): 1.55(1H, septet, J=6.6Hz), 1.94-2.07 (1H, m), 2. 46 (3H, s), 2. 59 (1H, septet, J=6.6Hz), 3. 49 (1H, m)dd, J=5.1Hz, J=9.5Hz), 3.64-3.81(3H, m), 3.92(1H, t, J=8. 8Hz), 3. 99(1H, dd, J=6. 6Hz, J=9. 5Hz), 7. 36(2H, d. J=8. 1H z), 7. 79 (2H, d, J=8. 1Hz)

【0059】参考例 8

(テトラヒドロー3-フラニル) メチルブロマイド 三臭化リン10g、ピリジン0.8g、エーテル100 m1の混合物に(テトラヒドロ-3-フラニル)メタノ -ル10gを30分で滴下し、その後5.5時間攪拌し た。反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロ マトグラフィー(展開溶媒;酢酸エチル:ヘキサン= 1:1) で精製し、8.6gの(テトラヒドロ-3-フ ラニル) メチルブロマイドを得た。

¹ HNMR (CDCl₃, ppm): 1.62-1.76(1H, m), 2.05-2.16(1H, m), 2. 70 (1H, septet, J=7. 3Hz)

3. 40(2H, dd, J=1.5Hz, J=7.3Hz), 3. 45-3.53(1H, m), 3. 60(1.5)H, dd, J=5. 1Hz, J=8. 8Hz), 3. 80(1H, t, J=7. 3Hz), 3. 89-3. 95 (1H, m)

【0060】参考例 9

塩酸((2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メチ ル} アミン

(1) (2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル) メタ ノール13.0gおよびトリエチルアミン12.5gの テトラヒドロフラン85m1溶液に氷冷下にてメタンス ルホニルクロリド14. 1gのテトラヒドロフラン10 m1溶液を30分間かけて滴下した。反応液を氷冷下に て1時間、室温にて2時間攪拌したのち、不溶物をろ別 し、ろ液を減圧濃縮して得られた油状物およびフタルイ ミドカリウム20.7gのジメチルホルムアミド115 m 1 懸濁溶液を 8 0 ℃にて 3 時間攪拌した。反応液を室 温まで放冷したのち酢酸エチルを加え、これを水にて洗 50 メタンにて抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムに

浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥したの ちこれを減圧濃縮し、得られた油状物をシリカゲルカラ ムクロマトグラフィー (展開溶媒:ヘキサン:酢酸エチ ル=2:1)にて精製し、さらに再結晶(酢酸エチル-ヘキサン) することによりN-{(2-メチルテトラヒ ドロー4ーフラニル)メチル}フタルイミド22.1g を無色の結晶として得た。

(2) N- { (2-メチルテトラヒドロ-4-フラニ ル) メチル} フタルイミド21.0 gおよびヒドラジン 10 一水和物 (98%) 4.86gのエタノール100ml 溶液を2時間加熱環流した。反応液を室温まで放冷した のちこれに濃塩酸8.6m1を加え、室温にて1.5時 間攪拌した。不溶物をろ別し、ろ液を減圧濃縮してエタ ノールを除去したのち水酸化ナトリウム水溶液を加えて 水溶液をアルカリ性とした。この水溶液をジクロロメタ ンにて抽出し、有機層を無水炭酸カリウムにて乾燥した のち常圧濃縮して得られた油状物に酢酸エチル60m1 を加え、続いて氷冷下にて塩化水素酢酸エチル溶液(4 M) 30mlを加えて析出した結晶をろ別することで塩 酸 { (2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル) メチ ル}アミン5.70gを無色の結晶として得た。

¹ HNMR (CDCl₃, ppm): 1.12(3H, s), 1.21(3H, s), 1.41(1H, dd, J=12.5Hz, J=8.8Hz), 1.87-1.95(1H, m), 2.50-2.63(1H, m), 2. 78 (2H, d, J=7. 3Hz), 3. 48 (1H, dd, J=8. 8Hz, J=6. 6Hz), 3. 8 3(1H, dd, J=8, 8Hz, J=7, 3Hz)

【0061】参考例 10

(3-メチルテトラヒドロ-4-フラニル) メタノール (1)マロン酸ジエチル25.0gのエタノール50m 1溶液に氷冷下にてナトリウム1.72g少しづつ加え た。次に α -ブロモプロピオン酸エチル7.3gを滴下 し滴下終了後60℃で4時間攪拌した。反応液に酢酸工 チルを加え、これを水にて洗浄したのち、有機層を無水 硫酸マグネシウムにて乾燥し、有機層を減圧濃縮して2 - {2-(エトキシカルボニル)エチル}マロン酸ジエ チルの粗油状物17.4gを得た。

(2) 水素化アルミニウムリチウム5.10gのテトラ ヒドロフラン100m1懸濁溶液に氷冷下にて2-{2 - (エトキシカルボニル) エチル} マロン酸ジエチルの 粗油状物17.4gのテトラヒドロフラン30m1溶液 を20分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて1時間、 室温にて5時間攪拌したのち、氷冷下にて水10m1を 20分かけて滴下した。反応液を1時間加熱還流したの ちろ過し、減圧濃縮することにより2-ヒドロキシメチ N-3-3 チルー1、4-7 タンジオール7、70 gを 無色の油状物として得た。

タンジオール7.70gおよびリン酸(85%)7.3 mlの混合物を120℃にて3時間攪拌した。反応混合 物を室温まで放冷したのち、水を加え、これをジクロロ

て乾燥したのちこれを減圧濃縮してえられた油状物を減圧蒸留することにより(3-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メタノール3.09gを無色の油状物として得た。

【0062】参考例11

(2-メチルテトラヒドロー4-フラニル) メタノール (1) 水素化ナトリウム6.55gのジメチルホルムアミド90m1懸濁溶液に氷冷下にてマロン酸ジエチル25.0gのジメチルホルムアミド5m1溶液を20分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて1時間攪拌したのち 10クロロアセトン17.3gのジメチルホルムアミド5m1溶液を加え、氷冷下にて1時間、室温にて6時間攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え、これを水にて洗浄したのち、有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。有機層を減圧濃縮して得られた油状物を減圧蒸留することにより2-(2-オキソプロピル)マロン酸ジエチル14.8gを黄色の油状物として得た。

¹ HNMR (CDCl₃, ppm): 1. 27(6H, t, J=7.3), 2. 21(3H, s), 3. 06 (2H, d, J=7.3), 3. 86(1H, t, J=7.3), 4. 20(4H, q, J=7.3) IR (neat, cm⁻¹): 2985, 2940, 1732, 1467, 1448, 1406, 1370, 1 332, 1273, 1237, 1161, 1098, 1050, 1026, 867

b. p. :125-135℃ (5mmHg)

(2) 水素化アルミニウムリチウム5.00gのテトラヒドロフラン100m1懸濁溶液に氷冷下にて2-(2ーオキソプロピル)マロン酸ジエチル11.4gのテトラヒドロフラン30m1溶液を20分かけて滴下した。反応液を氷冷下にて1時間、室温にて4.5時間攪拌したのち、氷冷下にて水10m1を20分かけて滴下した。反応液を1時間加熱還流したのちろ過し、ろ過物をエタノール200m1に懸濁させてこれを加熱還流した。懸濁液をろ過しろ液を先のろ液と合わせて減圧濃縮することにより2ーヒドロキシメチル-1,4ーペンタンジオール7.08gを無色の油状物として得た。

IR(neat, cm⁻¹):3313, 2969, 2928, 1706, 1457, 1420, 1375, 1

091,1050

(3) 2-ヒドロキシメチル-1, 4-ペンタンジオール7. 08 gおよびリン酸(85%)7. 3 m l の混合物を120℃にて3時間攪拌した。反応混合物を室温まで放冷したのち、水を加え、これをジクロロメタンにて抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥したのちこれを減圧濃縮してえられた油状物を減圧蒸留することにより(2-メチルテトラヒドロ-4-フラニル)メタノール2. 69 gを無色の油状物として得た。

32

10 【0063】参考例12

3 - (メチルアミノメチル) - 4 - エチルテトラヒドロフラン

(1) (3-エチルテトラヒドロ-4-フラニル) メタノール11.5g、トシルクロリド16.7g、トリエチルアミン9.10g、テトラヒドロフラン80m1の混合物を5時間還流煮沸した。反応終了後、水500m1に排出、酢酸エチル500m1で抽出し、水洗い、乾燥後、減圧濃縮し得られた残渣をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒;酢酸エチル:ヘキサン=1:8)で精20 製した。3-(トシルオキシメチル)-4-エチルテトラヒドロフラン7.60gを得た。

(2) 3-(トシルオキシメチル)-4-エチルテトラヒドロフラン2.50g、無水炭酸カリウム2.20g、沃化ナトリウム0.30g、メチルアミン10m1、エタノール10m1の混合物を11時間還流煮沸した。反応終了後、2N水酸化ナトリウム水溶液に排出、塩化メチレンで抽出し、乾燥後、減圧濃縮した。<math>3-(メチルアミノメチル)-4-エチルテトラヒドロフラン2.10gを得た。

30 上記実施例および参考例と同様の方法に従って、製造した式(1)の化合物の代表例を上記実施例の化合物と共に第1表(表1~7)に示した。

[0064]

【表1】

33

第1表 $(R_1=R_2=R_{6,1}=H, R_5=CH_8$ である)

化合物番号 R ₃ R ₄ X Y	物性値
1 CH ₃ H CH NO ₂ 3	¹ HNMR (CDCl ₃ , ppm): 1.47-1.68(1H, m), 1.82(2H, quint., J=6.6) 1.91-2.11(1H, m), 2.23(3H, s), 2.30-2.56(5H, m), 2.44(3H, s), 3.42-3.58(3H, m), 3.65-3.90(3H, m), 6.55(1H, s), 10.75(1H, br-s) 1R(Neat, cm ⁻¹):3155, 2947, 2851, 1559, 1340, 1235 0il
2 CH ₃ H N NO ₂ 3	¹ HNMR(CDCl ₃ ,ppm):1.46-1.65(1H,m),1.81(2H,quint.,I=5.9) 1.90-2.11(1H,m),2.25(3H,s),2.17-2.60(5H,m),2.50(3H,s), 3.38-3.59(3H,m),3.69-3.90(3H,m) IR(neat,cm ⁻¹):3260,2938,1550,1502,1250 0il

[0065]

* *【表2】

第1表 (つづき)

化合物番号 R ₃ R ₄	物性値
X X	
Y	
n	
3	¹ HNMR (CDCl _a , ppm): 1.00(3H, t, J=7.3), 1.55-2.05(4H, m),
CH ₃ CH ₂	2.43(3H, s), 2.35-2.60(7H, m), 3.45-3.54(2H, m),
H	3.69-3.87(4H, m), 6.57(1H, s), 10.7(1H, br.)
СН	IR(neat, cm ⁻¹):3386, 1564, 1425, 1345, 1243, 1057
NO ₂	MH+=304
3	
4	¹ HNMR (CDCl ₃ , ppm): 1.53-1.86(5H, m), 1.99-2.18(1H, m),
н	2.37-2.79(5H, m), 2.47(3H, s), 3.45-3.58(3H, m),
H	3.66-3.95(3H, m), 6.59(1H, s)
СН	
NO ₂	
4	

[0066]

35

第1表(つづき)

化合物番号 R ₃ R ₄ X	物性値
Y	
5 H H N N0 ₂	¹ HNMR(CDCI ₃ ,ppm):1.48-1.88(5H,m),1.97-2.15(1H,m), 2.28-2.49(1H,m),2.52(3H,s),2.60-2.76(4H,m), 3.35-3.58(3H,m),3.65-3.95(3H,m) IR(KBr,cm ⁻¹):2848,1611,1393,1295,1151,906 半固体
6 H H CH NO ₂ 5	¹HNMR(CDCl ₃ ,ppm):1.35-1.88(7H,m),1.99-2.17(1H,m), 2.30-2.47(1H,m),2.44(3H,s),2.57-2.72(4H,m), 3.37-3.57(3H,m),3.67-3.95(3H,m),6.58(1H,s), 10.55(1H,br-s) IR(neat,cm ⁻¹):3159,2933,2862,1565,1346,1224,764 0il

[0067]

* *【表4】

第1表 (つづき)

化合物番号	物性値
R_3	
R_4	
X	
Y	
n	
7	¹ HNMR (CDCl _a , ppm): 1.22-2.15(8H, m), 2.25-2.75(8H, m),
H	3.35-3.56(2H, m), 3.67-3.97(4H, m)
H	IR(KBr, cm ⁻¹):2931,2860,1612,1383,1291
N	半固体
NO ₂	
5	
8	¹ HNMR (CDCl ₃ , ppm): 1.60-1.72(1H, m), 1.95-2.11(1H, m),
CH ₃	2.27(3H, s), 2.37(3H, s), 2.35-2.57(1H, m),
H	2.57(2H, t, J=6.6), 3.33-3.42(4H, m), 3.65-3.92(4H, m),
СН	6.62(1H, s), 10.05(1H, br-s)
NO ₂	IR(neat, cm ⁻¹):2945, 1608, 1508, 1217, 1098
2	011

[0068]

37

第1表(つづき)

化合物番号 R ₃ R ₄ X Y	物性値
9 CH ₃ CH NO ₂ 2	¹ HNMR(CDCl ₃ , ppm):1.57-1.72(1H, m), 1.96-2.17(1H, m), 2.27(3H, s), 2.34-2.51(1H, m), 2.37(3H, br-s), 2.44(3H, s), 2.65(2H, t, J=6.6), 3.38-3.91(8H, m), 6.57(1H, s) IR(neat, cm ⁻¹):.3113,1559,1387,1226 0il
10 CH ₂ CH ₃ H CH NO ₂ 2	¹ HNMR (CDCl ₃ , ppm): 1.05(3H, t, J=7.3), 1.55–1.67(1H, m), 1.98–2.10(1H, m), 2.38–2.49(1H, m), 2.41(2H, br.), 2.44(3H, s), 2.57(2H, q, J=7.3), 2.71(2H, dt, J=2.2, J=6.6), 3.43(2H, q, J=6.6), 3.48–3.51(1H, m), 3.72(1H, q, J=7.3), 3.79–3.88(2H, m), 6.56(1H, s), 10.6(1H, br.) IR(neat, cm ⁻¹): 3400, 1260, 1422, 1323, 1218

[0069]

* *【表6】

第1表 (つづき)

化合物番号	物性値
R ₃	
R_4	
X	
Y	
n	
11	¹ HNMR(CDCl ₃ ,ppm):1.72-1.84(1H, br.),2.00-2.12(1H, br.),
СН₃	2.26(3H, s), 2.40-2.58(4H, m), 2.60(2H, t, J=5.9),
H	3.30-3.49(4H, m), 3.70-3.87(4H, m), 6.47(1/2*1H, br.),
N	7.05(1/2*1H, br.)
CN	IR(neat, cm ⁻¹):3288,2179,1559
2	
12	¹ HNMR (CDCl ₃ , ppm): 1.53-1.68(1H, m), 1.97-2.10(1H, m),
CH₃	2.26(3H, s), 2.37-2.49(1H, m), 2.52(3H, s), 2.64(2H, t, J=6.6)
H	3.40-3.52(4H, m), 3.69-3.75(2H, m), 3.78-3.87(2H, m),
N	10.3(1H, br.)
NO_2	IR(neat, cm ⁻¹):3263,1557,1500,1194
2	

[0070]

39

第1表(つづき)

化合物番号 R ₃ R ₄ X Y	物性値
13 CH ₂ CH ₂ H N NO ₂ 2	¹ HNMR(CDCl ₃ ,ppm):1.04(3H,t,J=7.3),1.54-1.65(1H,m), 1.99-2.10(1H,m),2.37-2.50(1H,m),2.42(2H,br.), 2.52(3H,s),2.57(2H,q,J=7.3),2.70(2H,t,J=7.3), 3.37-3.50(3H,m),3.72(1H,q,J=7.3),3.78-3.88(2H,m), 10.3(1H,br.) IR(neat,cm ⁻¹):3247,1557,1504,1303,1192,1090
14 -CH ₂ CH ₂ - CH NO ₂ 2	¹ HNMR (CDCl ₃ , ppm): 1.54-1.72(1H, m), 1.98-2.12(1H, m), 2.35-2.65(5H, m), 2.45(3H, s), 3.52-3.92(10H, m), 6.66(1H, s) IR(neat, cm ⁻¹):2931, 1542, 1251 0il

また、上記実施例および参考例と同様の方法に従って、 以下の比較化合物を製造した。

【0071】 N- (テトラヒドロ-2-フラニル) メチ ルーN-メチルーN'- {2-ニトロ-1-(メチルチ オ) エテニル} -1, 3-ジアミノプロパン

¹ HNMR (CDCl₃, ppm):1.41-1.60(1H, m), 1.78-2.08(5H, m), 2. 31 (3H, s), 2. 43 (3H, s), 2. 41-2. 68 (4H, m), 3. 52 (2H, brt), 3.73(1H, q, J=8.8), 3.86(1H, q, J=8.8), 4.01(1H, quin t, J=6.6), 6.56(1H, s), 10.79(1H, br-s)

IR(KBr, cm⁻¹):3152, 2948, 1563, 1343, 1234

0i1

ーニトロー1ー (メチルチオ) エテニル} エチレンジア ミン(特開昭63-10762号公報記載化合物)

¹ HNMR (CDC1₃, ppm): 2.26(3H, s), 2.43(3H, s), 2.70(2H, t, J =5. 9), 3. 49 (2H, q, J=5. 9)

3.58(2H, s), 6.58(1H, s), 7.35(2H, d, J=6.6), 8.57(2H, d, J =6.6), 10.74(1H, br-s)

 $IR(KBr, cm^{-1}): 3146, 2811, 1561, 1415, 1311, 1220, 1093$ 次に製剤例を挙げて本発明組成物を具体的に説明する。

【0072】製剤例 1

本発明化合物20部、ソルポール355S(東邦化学 製、界面活性剤)10部、キシレン70部、以上を均一 に攪拌混合して乳剤を得た。なお部は重量部を表す。

【0073】製剤例 2

本発明化合物10部、アルキルナフタレンスルホン酸ナ トリウム2部、リグニンスルホン酸ナトリウム1部、ホ 50 本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束

ワイトカーボン5部、ケイソウ土82部、以上を均一に 攪拌混合して水和剤100部を得た。

【0074】製剤例 3

本発明化合物 0. 3部、ホワイトカーボン 0. 3部を均 一に混合し、クレー99.2部、ドリレスA(三共製) 0. 2部を加えて均一に粉砕混合し、粉剤100部を得 30 た。

【0075】製剤例 4

本発明化合物2部、ホワイトカーボン2部、リグニンス ルホン酸ナトリウム2部、ベントナイト94部、以上を 均一に粉砕混合後、水を加えて混練し、造粒乾燥して粒 剤100部を得た。

【0076】製剤例 5

本発明化合物20部およびポリビニルアルコールの20 %水溶液5部を充分攪拌混合した後、キサンタンガムの 0.8%水溶液75部を加えて再び攪拌混合してフロア 40 ブル剤100部を得た。

【0077】製剤例 6

本発明化合物10部、カルボキシメチルセルロース3 部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ジオクチルス ルホサクシネートナトリウム塩1部、水84部を均一に 湿式粉砕し、フロアブル剤100部を得た。

次に、本発明の式(1)で表される化合物が優れた殺虫 活性を有することを明確にするために以下の試験例によ り具体的に説明する。

【0078】試験例 1 ヒメトビウンカに対する効果

ねたイネ苗 (約3葉期) に3m1散布する。風乾後、処 *死虫率を調査した。結果を第2表 (表8) に示した。 理苗を金網円筒で覆い、内部ヘヒメトビウンカ雌成虫1 【0079】 の頭づつを放って25℃の恒温室に置き、48時間後に* 【表8】

第2表 ヒメトビウンカに対する効果

	供試化合物	死虫率(%) 40ppm
化合物No. 1 化合物No. 3		1 0 0 1 0 0
比較化合物 1 比較化合物 2		0

比較化合物 $1: N-\{(テトラヒドロ-2-フラニル)\}$ メチルーN-メチルー $N'-\{2-ニトロ-1-(メチルチオ)$ エテニル $\}-1, 3-ジアミノプロパン$

比較化合物 2: N-(4-ll) パーメチル)-N-l パー $\{2-l$ に N-l (2) に N-l (3) エテニル N-l (4) エテニル N-l (4) エチレンジアミン (特別的 N-l (4) 3 (4) 10 7 6 2 号公報記載の化合物)

【0080】試験例 2 抵抗性ツマグロヨコバイに対 する効果

本発明化合物を所定濃度のアセトン溶液とし、数本に束 ねたイネ苗(約3葉期)に3m1散布する。風乾後、処 理苗を金網円筒で覆い、有機リン剤およびカーバメート※

※抵抗性ツマグロヨコバイ雌成虫10頭づつを放って25 ℃の恒温室に置き、48時間後に死虫率を調査した。結 果を第3表(表9)に示した。

[0081]

【表9】

第3表 抵抗性ツマグロヨコバイに対する効果

供試化合物	死虫率(%) 40ppm
化合物No. 1	100
化合物No. 2	1 0 0
化合物No. 5	100
化合物No. 10	100
化合物No. 12	1 0 0
化合物No. 13	100
比較化合物 1	0

比較化合物 $1: N-\{(テトラヒドロ-2-フラニル)メチル\}-N-メチル-N'-\{2-ニトロ-1-(メチルチオ)エテニル\}-1, <math>3-ジアミノプロパン$

[0082]

【発明の効果】本発明の式(1)で表される新規(テトラヒドロ-3-フラニル)メチル誘導体は高い殺虫力と広い殺虫スペクトラムを有する優れた化合物である。ま

た、本発明の式(1)で表される新規(テトラヒドロー3-フラニル)メチル誘導体を含有する農薬は殺虫剤として優れた特性を具備し有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 直井 敦子

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学

株式会社内

(72)発明者 白石 史郎

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学

株式会社内